

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/37 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05823 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO; CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 2003 (04.06.2003) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (85) Veröffentlicht: mit internationalem Recherchenbericht

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 25 594.6 7. Juni 2002 (07.06.2002) DE

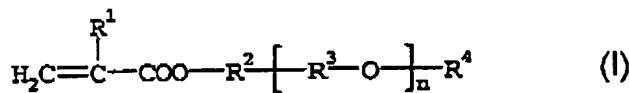
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUM, Pia (DE/DE); Mark-Aurel-Weg 10, 69469 Weinheim (DE). MICHL, Kathrin (DE/DE); Marienstrasse 18, 67063 Ludwigshafen (DE). WEINGART, Franz (DE/DE); Talstrasse 65, 69469 Weinheim (DE). NIED, Stephan (DE/DE); Pfarrer-Nardini-Strasse 12, 67435 Neustadt/Wstrasse (DE). BRODT, Gregor (DE/DE); Hüttenthaler Strasse 11, 64646 Hephenheim (DE).

(54) Title: USE OF COPOLYMERS CONTAINING ALKYLENE OXIDE UNITS, AS AN ADDITIVE IN DETERGENTS AND CLEANSERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALKYLENOXIDEINHEITEN ENTHALTENDEN COPOLYMEREN ALS ZUSATZ IN WÄSCHE- UND REINIGUNGSMITTELN



salt of the methacrylic acid, and; (c) 2 to 20 mol % of at least one non-ionic monomer of formula (II), in which the variables have the following meanings: R¹ represents hydrogen or methyl; R² represents a chemical bond or unbranched or branched C₁-C₆ alkylene; R³ represents identical or different unbranched or branched C₂-C₄ alkylene groups; R⁴ represents unbranched or branched C₁-C₆ alkyl, and; n ranges from 3 to 50. These copolymers are used as an additive in detergents and cleansers.

(57) Abstract: The invention relates to copolymers which contain alkylene oxide units and also contain the following constituents that are incorporated by polymerization in a statistical or block-by-block manner: (a) 50 to 93 mol % of acrylic acid and/or of a water-soluble salt of the acrylic acid; (b) 5 to 30 mol % of methacrylic acid and/or of a water-soluble

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Alkyleneoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure, (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und (c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel (I) in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R¹ Wasserstoff oder Methyl; R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylenreste; R³ unverzweigtes oder verzweigtes C₂-C₄-Alkyl; n 3 bis 50, statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

WO 03/104373 A1

Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren als Zusatz in Wasch- und Reinigungsmitteln

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

10 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

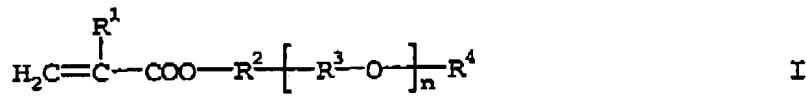
(b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

15

und

(c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I

20



25 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

30 R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen;

R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylenreste;

35 R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen;

n 3 bis 50,

40 statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

Außerdem betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, welche diese Copolymeren als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

45

2

Bei der maschinellen Geschirrspülreinigung soll das Spülgut in rückstandsfrei gereinigtem Zustand mit makellos glänzender Oberfläche anfallen, wofür üblicherweise ein Reiniger, ein Klarspüler und Regeneriersalz zur Wasserenthärtung eingesetzt werden müssen.

5

Die im Markt eingeführten sogenannten "2in1"-Geschirreiniger enthalten neben dem Reiniger zur Entfernung der Anschmutzungen auf dem Spülgut integrierte Klarspültenside, die während des Klarspül- und Trocknungsgang für einen flächigen Wasserablauf auf dem

10 Spülgut sorgen und so Kalk- und Wasserflecken verhindern. Das Nachfüllen eines Klarspülers ist bei Verwendung dieser Produkte bereits nicht mehr erforderlich.

Moderne maschinelle Geschirreiniger, "3in1"-Reiniger, sollen die 15 drei Funktionen des Reinigens, des Klarspüls und der Wasserenthärtung in einer einzigen Reinigerformulierung vereinen, so daß für den Verbraucher auch das Nachfüllen von Salz bei Wasserhärten von 1 bis 3 überflüssig wird. Zur Bindung der härtebildenden Calcium- und Magnesiumionen wird diesen Reinigern üblicherweise 20 Natriumtripolyphosphat zugesetzt. Hieraus resultieren aber wiederum Calcium- und Magnesiumphosphatbeläge auf dem Spülgut.

In der EP-A-324 568 werden wasserlösliche Copolymeren für Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, die durch Polymerisation von 25 Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkoxypropylethylenglykollmethacrylaten, die einen langkettigen Alkoxyrest und/oder einen langkettigen Polyethylenglykolblock aufweisen, in Gegenwart von Isopropanol erhalten werden. Der Alkoxypropylethylenglykollmethacrylatanteil dieser Copolymeren liegt bei < 1 mol-%.

30

Nach der JP-A-1991/185184 können Copolymeren auf der Basis mindestens eines Monomers aus der Gruppe Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure und eines gegebenenfalls methoxy- oder ethoxylierten Polyethylenglykol(meth)acrylates als weiterem Monomer, die 35 ein mittleres Molekulargewicht M_w von 1 000 bis 10 000 aufweisen, für das Entschlichen, Reinigen, Bleichen und Färben von natürlichen und synthetischen Fasen eingesetzt werden. Im einzelnen offenbart werden Copolymeren von Acrylsäure und Methoxypolyethylenglykollmethacrylat.

40

In der JP-A-2000/24691 werden Copolymeren von ungesättigten Carbonsäuren und Polyalkylenoxideinheiten enthaltenden Monomeren mit mittleren Molekulargewichten M_w von > 50 000 bis 3 000 000 als Mittel gegen insbesondere auf Silikaten basierenden Kesselstein 45 in Wasserkreisläufen, z.B. Kühlsystemen, beschrieben. Im ein-

3

zernen offenbart sind wiederum nur Copolymeren von Acrylsäure und Methoxypolyethylenglykolumethacrylat.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den oben geschilderten Problemen abzuhelfen und ein Additiv bereitzustellen, das vorteilhaft vor allem auch in Multifunktionsreinigern eingesetzt werden kann und dabei insbesondere eine belagsinhibierende Wirkung zeigt.

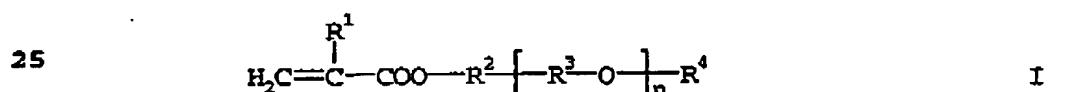
10 Demgemäß wurde die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

(a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

15 (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

und

20 (c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

30 R^1 Wasserstoff oder Methyl;

35 R^2 eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylen;

40 R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylenreste;

R^4 unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylen;

45 n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln gefunden.

45

WO 03/104373

PCT/EP03/05823

4

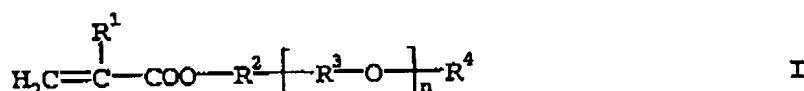
Weiterhin wurden Wasch- und Reinigungsmittel gefunden, welche die Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

5 Die Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren enthalten als einpolymerisierte Komponenten (a) und (b) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

10 Der Anteil Acrylsäure (a) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 mol-%, bevorzugt 65 bis 85 mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 mol-%.

15 Methacrylsäure (b) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 mol-% und vor allem zu 15 bis 25 mol-% enthalten.

Die Copolymeren enthalten als Komponente (c) nichtionische
20 Monomere der Formel I



25 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder bevorzugt Methyl;

30 R² unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen oder bevorzugt eine chemische Bindung;

35 R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylenreste, vor allem C₂-C₃-Alkylenreste, insbesondere Ethylen;

R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt C₁-C₂-Alkyl;

40 n 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere II seien genannt: Methoxypolyethylenlykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenlykol(meth)acrylat, 45 Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenlykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenlykol(meth)acrylat und

WO 03/104373

PCT/EP03/05823

5

Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid) (meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol (meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol (meth)acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykol-methacrylat besonders bevorzugt ist.

5

Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

Der Anteil der nichtionischen Monomere (c) an den erfindungsgemäß 10 zu verwendenden Copolymeren beträgt 2 bis 20 mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% und vor allem 5 bis 10 mol-%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht M_w von 3 000 bis 50 000, bevorzugt 15 von 10 000 bis 30 000 und besonders bevorzugt von 15 000 bis 25 000.

Der K-Wert der Copolymeren liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 20 1 gew.-tiger wässriger Lösung bei 25°C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren können durch radikalische Polymerisation der Monomere hergestellt werden.

25 Dabei kann nach allen bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

30

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C₁-C₄-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

40

Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-

6

tert.-butylperoxid, Diethylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(*o*-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan)dihydro-
chlorid.

Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen seien phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogen-sulfit, Natriumsulfit und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzyldialkylketone und deren Derivate.

Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei an-organische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind. Besonders vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfit, als Redox-initiatorsystem zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymeren erhalten, die als Endgruppen $-SO_3^- Na^+$ und/oder $-SO_4^- Na^+$ enthalten und sich durch besondere Reinigungskraft und belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden, z.B. Hypophosphite/Phosphinate.

Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Substanzen abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c), eingesetzt.

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisa-

tionsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c).

5

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C.

10 Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren können die Monomere (a), (b) und (c) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere (c) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethyl-ether mit einem Überschuß Methacrylsäure anfallende Monomer-
20 gemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch in situ im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem (1) Acrylsäure, (2) ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylether und (3) Radikalstarter parallel zusammenge-
25 geben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zusätzlich eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren können auch durch polymeranaloge Reaktion, z.B. durch Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

35 Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carbonsäuregruppenhaltigen Copolymeren anfallenden wässrigen Lösungen durch Zugabe von Base, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert oder teilneutralisiert, d.h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4 - 8, vorzugsweise 40 4,5 - 7,5, eingestellt, werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren eignen sich hervorragend als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

45 Besonders vorteilhaft können sie in maschinellen Geschirrspülmit- teln eingesetzt werden. Sie zeichnen sich dabei vor allem durch ihre belagsinhibierende Wirkung sowohl gegenüber anorganischen

WO 03/104373

PCT/EP03/05823

8

als auch organischen Belägen aus. Insbesondere seien Beläge, die durch die übrigen Bestandteile der Reinigerformulierung hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat und Calcium- und Magnesiumphosphonat, und Beläge, die aus den Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge, genannt. Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren erhöhen dadurch auch die Reinigungskraft des Geschirrspülmittels. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Ablaufen des Wassers vom Spülgut, so daß der Anteil an Klarspültsiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann. Bei Anwendung der sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren werden dementsprechend besonders klare Gläser und hochglänzende Metallbesteckteile erhalten, insbesondere auch dann, wenn der Geschirrspüler ohne Regeneriersalz zur Wasserenthärtung betrieben wird. Die sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren können daher nicht nur in 2in1-Reinigern, sondern auch in 3in1-Reinigern vorteilhaft eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wässrigen Lösungen sowie auch in getrockneter, z.B. durch Sprühgetrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhaltener Form zum Einsatz kommen. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können dementsprechend in fester oder in flüssiger Form, z.B. als Pulver, Granulate, Extrudate, Tabletten, Flüssigkeiten oder Gele bereitgestellt werden.

Beispiele

30 A) Herstellung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren

Beispiel 1

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 619 g destilliertem Wasser und 2,2 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 123,3 g Acrylsäure und 368,5 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung von 18,4 g Natriumperoxodisulfat und 164,6 g destilliertem Wasser, (3) eine Mischung aus 72,0 g Wasser, 49,1 g Methacrylsäure und 166,9 g Methoxypolyethylenglykolmethacrylat ($M_w = 1100$) und (4) 46 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 190 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.

WO 03/104373

PCT/EP03/05823

9

Es wurde eine leicht gelbliche, klare Lösung eines Copolymers mit einem Feststoffgehalt von 25,7 Gew.-% und einem K-Wert von 27,2 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25°C) erhalten.

5 Beispiel 2

In dem Reaktor aus Beispiel 1 wurde eine Mischung von 221,6 g destilliertem Wasser und 1,1 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Röhren auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann 10 wurden parallel (1) ein Gemisch aus 38,6 g Acrylsäure und 231,0 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung aus 29,6 g Toluol, 27,7 g Methacrylsäure und 116,6 g Methoxypolyethylenglykollmethacrylat ($M_w = 1\ 100$) und (3) 68,6 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Parallel 15 dazu wurde in 5,25 h ein Gemisch aus 9,1 g Natriumperoxodisulfat und 82,3 g destilliertem Wasser gegeben. Parallel zu diesen Zulaufen wurde kontinuierlich ein Gemisch von Wasser und Toluol abdestilliert, das Wasser wurde zur Reaktion zurückgeführt (Auskreisen des Toluols).

20

Nach einstündigem Nachröhren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 85 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.

25 Es wurde eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 28,8 Gew.-% und einem K-Wert von 28,9 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25°C) erhalten.

B) Anwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren
30 in Geschirrspülmitteln

Zur Prüfung ihrer belagsinhibierenden Wirkung wurden die erhaltenen Copolymeren zusammen mit einer Geschirrspülmittelformulierung folgender Zusammensetzung eingesetzt:

35

50 Gew.-% Natriumtripolyphosphat ($Na_3P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$)

27 Gew.-% Natriumcarbonat

3 Gew.-% Natriumdisilikat ($x Na_2O \cdot y SiO_2$; $x/y = 2,65$; 80%ig)

6 Gew.-% Natriumpercarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$)

40 2 Gew.-% Tetraacetylendiamin (TAED)

2. Gew.-% schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten

3 Gew.-% Natriumchlorid

5 Gew.-% Natriumsulfat

45 2 Gew.-% Polyacrylsäure-Natriumsalz ($M_w 8\ 000$)

WO 03/104373

PCT/EP03/05823

10

Die Prüfung erfolgte bei den folgenden Spülbedingungen ohne Zusatz von Ballastschmutz, wobei weder Klarspüler noch Regeneriersalz eingesetzt wurden:

5 Spülbedingungen:

Geschirrspüler: Miele G 686 SC
 Spülgänge: 2 Spülgänge 55°C Normal (ohne Vorspülen)

Spülgut: Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) und Faßformglasbecher (Matador, Ruhr Kristol)

10

Geschirrspülmittel: 21 g

Copolymer: 4,2 g

Klarspültemperatur: 65°C

15 Wasserhärte: 25°dH

Die Bewertung des Spülguts erfolgte 18 h nach der Reinigung durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 20 10 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht). Die Höchstnote 10 entspricht dabei belags- und tropfenfreien Oberflächen, ab Noten < 5 sind Beläge und Tropfen schon bei normaler Raumbeleuchtung erkennbar, werden also als störend wahrgenommen.

25 Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

30

Copolymer aus Bsp.	Bewertung (Note)	
	Messer	Gläser
1	8,0	7,7
2	6,2	7,5
-	4,0	4,0

35

40

45

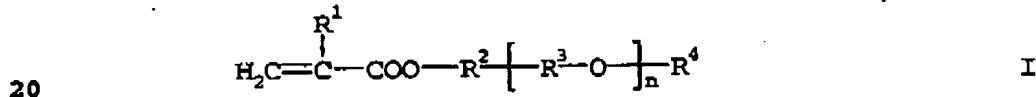
WO 03/104373

PCT/EP03/05823

11

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren,
 5 die
 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen
 Salzes der Acrylsäure,
 10 (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlös-
 lichen Salzes der Methacrylsäure
 und
 15 (c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers
 der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25 R^1 Wasserstoff oder Methyl;
 R^2 eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder ver-
 zweigtes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylen;
 30 R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder ver-
 zweigte $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylenreste;
 R^4 unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl;
 n 3 bis 50,

35 statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als
 Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

40 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
 Copolymeren 65 bis 85 mol-% der Komponente (a), 10 bis
 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 15 mol-% der Komponente
 (c) einpolymerisiert enthalten.

12

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren 65 bis 75 mol-% der Komponente (a), 15 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 10 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.

5

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der R¹ Methyl, R² eine chemische Bindung, R³ C₂-C₃-Alkylen, R⁴ C₁-C₂-Alkyl und n 5 bis 40 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.

10

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der R¹ Methyl, R² eine chemische Bindung, R³ Ethylen, R⁴ Methyl und n 10 bis 30 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.

15

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als Endgruppen -SO₃⁻ Na⁺ und/oder -SO₄⁻ Na⁺ enthalten.

20

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als belagsinhibierender Zusatz in maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden.

25

8. Wasch- und Reinigungsmittel, die Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 300 426 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 9 April 2003 (2003-04-09) paragraph '0162! - paragraph '0165!; example 45; tables 18,20	1-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 440 (C-0883), 11 November 1991 (1991-11-11) & JP 03 185184 A (NIKKA CHEM CO LTD), 13 August 1991 (1991-08-13) cited in the application abstract; example	1-6
Y	US 3 719 647 A (HARDY F ET AL) 6 March 1973 (1973-03-06) column 2, line 57 - line 66; claims 1-5; examples 1,2	1-6
	---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the International filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 2003

Date of mailing of the International search report

17/09/2003

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 024691 A (JSR CORP), 25 January 2000 (2000-01-25) abstract, paragraph 27 paragraph 32; table 1	1

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05823

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1300426	A	09-04-2003	CN EP US	1417240 A 1300426 A1 2003158361 A1		14-05-2003 09-04-2003 21-08-2003
JP 03185184	A	13-08-1991	JP	2901294 B2		07-06-1999
US 3719647	A	06-03-1973		NONE		
JP 2000024691	A	25-01-2000		NONE		

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/37

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, sowie diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beifachl kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 300 426 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 9. April 2003 (2003-04-09) Absatz '0162! – Absatz '0165!; Beispiel 45; Tabellen 18,20 ---	1-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 440 (C-0883), 11. November 1991 (1991-11-11) & JP 03 185184 A (NIKKA CHEM CO LTD), 13. August 1991 (1991-08-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Beispiel ---	1-6
Y	US 3 719 647 A (HARDY F ET AL) 6. März 1973 (1973-03-06) Spalte 2, Zeile 57 – Zeile 66; Ansprüche 1-5; Beispiele 1,2 ---	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bemerkenswert anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweierhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgedehnt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

11. September 2003

17/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde
 Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentan 2
 NL – 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 2000, no. 04, 31. August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 024691 A (JSR CORP), 25. Januar 2000 (2000-01-25) Zusammenfassung, Absatz 27 Absatz 32; Tabelle 1	1

21-JUL-2006 15:21

BASF AG GU/F C006

+49 621 6021908

S. 20

Angaben zu Veröffentlichungen zur seben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/05823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1300426	A	09-04-2003	CN EP US	1417240 A 1300426 A1 2003158361 A1		14-05-2003 09-04-2003 21-08-2003
JP 03185184	A	13-08-1991	JP	2901294 B2		07-06-1999
US 3719647	A	06-03-1973		KEINE		
JP 2000024691	A	25-01-2000		KEINE		



US 20050245427A1

(19) United States

(12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2005/0245427 A1

Baum et al.

(43) Pub. Date: Nov. 3, 2005

(54) USE OF COPOLYMER CONTAINING
ALKYLENE OXIDE UNITS, AS AN
ADITIVE IN DETERGENTS AND
CLEANSERS

(75) Inventors: Pia Baum, Weinheim (DE); Kathrin
Michl, Ludwigshafen (DE); Franz
Weingart, Weinheim (DE); Stephan
Nied, Neustadt/Wstr (DE); Gregor
Brotl, Heppenheim (DE)

Correspondence Address:
OBOLON, SPIVAK, MCCLELLAND, MAIER &
NEUSTADT, P.C.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314 (US)

(73) Assignee: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen
(DE)

(21) Appl. No.: 10/516,201

(22) PCT Filed: Jun. 4, 2003

(86) PCT No.: PCT/EP03/05823

(30) Foreign Application Priority Data

Jun. 7, 2002 (DE)..... 102 25 594.6

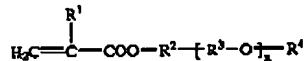
Publication Classification

(51) Int. Cl. 7 C11D 3/37
(52) U.S. Cl. 510/475

(57) ABSTRACT

Use of copolymers containing alkylene oxide units which comprise

- (a) 50 to 93 mol % of acrylic acid and/or a water-soluble salt of acrylic acid,
- (b) 5 to 30 mol % of methacrylic acid and/or a water-soluble salt of methacrylic acid and
- (c) 2 to 20 mol % of at least one nonionic monomer of formula I



in which the variables have the following meanings:

R^1 is hydrogen or methyl;

R^2 is a chemical bond or unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkylene;

R^3 are identical or different unbranched or branched $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylene radicals;

R^4 is unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl;

n is 3 to 50,

in random or block copolymerized form, as additive for detergents and cleaners.

US 2005/0245427 A1

Nov. 3, 2005

1

**USE OF COMPOLYMER CONTAINING
ALKYLENE OXIDE UNITS, AS AN ADDITIVE IN
DETERGENTS AND CLEANSERS**

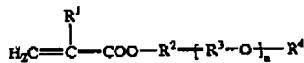
[0001] The present invention relates to the use of copolymers containing alkylene oxide units which comprise

[0002] (a) 50 to 93 mol % of acrylic acid and/or a water-soluble salt of acrylic acid;

[0003] (b) 5 to 30 mol % of methacrylic acid and/or a water-soluble salt of methacrylic acid

[0004] and

[0005] (c) 2 to 20 mol % of at least one nonionic monomer of formula I



[0006] in which the variables have the following meanings:

[0007] R^1 is hydrogen or methyl;

[0008] R^2 is a chemical bond or unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkylene;

[0009] R^3 are identical or different unbranched or branched $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylene radicals;

[0010] R^4 is unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl;

[0011] n is 3 to 50,

[0012] in random or block copolymerized form, as additive for detergents and cleaners.

[0013] The invention further relates to detergents and cleaners which comprise these copolymers as deposit-inhibiting additive.

[0014] In the case of machine dishwashing, the ware should be obtained in a residue-free cleaned state with a flawlessly gleaming surface, for which a detergent, a rinse aid and regenerating salt for water softening usually have to be used.

[0015] The "2 in 1" dishwashing detergents on the market comprise, in addition to the detergent for removing the soilings on the ware, integrated clear-rinse surfactants which, during the clear-rinse and drying operation, ensure flat water run-off on the ware, thus preventing lime and water marks. The topping-up of a rinse aid is no longer required with the use of these products.

[0016] Modern machine dishwashing detergents, "3 in 1" detergents, are intended to combine the three functions of the detergent, the rinse aid and the water softening in a single detergent formulation, meaning that the topping-up of salt for water hardnesses from 1 to 3 also becomes superfluous for the consumer. To bind the hardness-forming calcium and magnesium ions, sodium tripolyphosphate is usually added to these detergents. However, these in turn result in calcium and magnesium phosphate deposits on the ware.

[0017] EP-A-324 568 describes water-soluble copolymers for detergents and cleaners which are obtained by polymerization of acrylic acid, methacrylic acid and alkoxypolyethylene glycol methacrylates which have a long-chain alkoxy radical and/or a long-chain polyethylene glycol block in the presence of isopropanol. The alkoxypolyethylene glycol methacrylate fraction of these copolymers is <1 mol %.

[0018] According to JP-A-1991/185184, it is possible to use copolymers based on at least one monomer from the group consisting of maleic acid, acrylic acid and methacrylic acid and an optionally methoxy- or ethoxylated polyethylene glycol (meth)acrylate as further monomer, which have an average molecular weight M_w of from 1 000 to 10 000, for the desizing, cleaning, bleaching and dyeing of natural and synthetic fibers. Specifically disclosed are copolymers of acrylic acid and methoxypolyethylene glycol methacrylate.

[0019] JP-A-2000/24691 describes copolymers of unsaturated carboxylic acids and monomers containing polyalkylene oxide units with average molecular weights M_w of >50 000 to 3 000 000 as agents against scale, based in particular on silicates, in water cycles, e.g. cooling systems. Specifically disclosed are again only copolymers of acrylic acid and methoxypolyethylene glycol methacrylate.

[0020] It is an object of the present invention to remedy the problems described above and to provide an additive which can be used advantageously especially in multifunctional cleaners and at the same time, in particular, exhibits a deposit-inhibiting action.

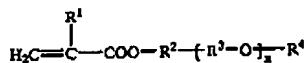
[0021] We have found that this object is achieved by the use of copolymers containing alkylene oxide units which comprise

[0022] (a) 50 to 93 mol % of acrylic acid and/or a water-soluble salt of acrylic acid;

[0023] (b) 5 to 30 mol % of methacrylic acid and/or a water-soluble salt of methacrylic acid

[0024] and

[0025] (c) 2 to 20 mol % of at least one nonionic monomer of formula I



[0026] in which the variables have the following meanings:

[0027] R^1 is hydrogen or methyl;

[0028] R^2 is a chemical bond or unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkylene;

[0029] R^3 are identical or different unbranched or branched $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylene radicals;

[0030] R^4 is unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl;

[0031] n is 3 to 50,

[0032] in random or block copolymerized form, as additive for detergents and cleaners.

US 2005/0245427 A1

Nov. 3, 2005

2

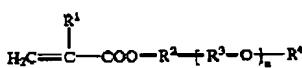
[0033] We have also found detergents and cleaners which comprise the copolymers containing alkylene oxide units as deposit-inhibiting additive.

[0034] The copolymers containing alkylene oxide units comprise, as copolymerized components (a) and (b), acrylic acid or methacrylic acid and/or water-soluble salts of these acids, in particular the alkali metal salts, such as potassium and primarily sodium salts, and ammonium salts.

[0035] The proportion of acrylic acid (a) in the copolymers to be used according to the invention is 50 to 93 mol %, preferably 65 to 85 mol % and particularly preferably 65 to 75 mol %.

[0036] Methacrylic acid (b) is present in the copolymers to be used according to the invention in an amount of from 5 to 30 mol %, preferably in an amount of from 10 to 25 mol % and especially in an amount of from 15 to 25 mol %.

[0037] The copolymers comprise, as component (c), non-ionic monomers of the formula I



[0038] in which the variables have the following meanings:

[0039] R^1 is hydrogen or preferably methyl;

[0040] R^2 is unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkylene or preferably a chemical bond;

[0041] R^3 is identical or different unbranched or branched $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylene radicals, primarily $\text{C}_2\text{-C}_3$ -alkylene radicals, in particular ethylene;

[0042] R^4 is unbranched or branched $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, preferably $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alkyl;

[0043] n is 3 to 50, preferably 5 to 40, particularly preferably 10 to 30.

[0044] Particularly suitable examples of the monomers II which may be mentioned are: methoxypolyethylene glycol-(meth)acrylate, methoxypolypropylene glycol(meth)acrylate, methoxypolybutylene glycol(meth)acrylate, methoxypoly(propylene oxide-co-ethylene oxide)(meth)acrylate, ethoxypolyethylene glycol(meth)acrylate, ethoxypolypropylene glycol(meth)acrylate and ethoxypoly(propylene oxide-co-ethylene oxide)(meth)acrylate, where methoxypolyethylene glycol-(meth)acrylate and methoxypolypropylene glycol-(meth)acrylate are preferred and methoxypolyethylene glycol methacrylate is particularly preferred.

[0045] The polyalkylene glycols contain here 3 to 50, in particular 5 to 40 and especially 10 to 30, alkylene oxide units.

[0046] The proportion of the nonionic monomers (c) in the copolymers to be used according to the invention is 2 to 20 mol %, preferably 5 to 15 mol % and especially 5 to 10 mol %.

[0047] The copolymers to be used according to the invention usually have an average molecular weight M_w of from 3 000 to 50 000, preferably from 10 000 to 30 000 and particularly preferably from 15 000 to 25 000.

[0048] The K value of the copolymers is usually 15 to 40, in particular 20 to 35, especially 27 to 30 (measured in 1% strength by weight aqueous solution at 25° C., in accordance with H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol. 13, pp. 58-64 and 71-74 (1932)).

[0049] The copolymers to be used according to the invention can be prepared by free radical polymerization of the monomers. In this connection, it is possible to work in accordance with any known free radical polymerization process. In addition to bulk polymerization, mention may be made in particular of the processes of solution polymerization and emulsion polymerization, preference being given to solution polymerization.

[0050] The polymerization is preferably carried out in water as solvent. It can, however, also be carried out in alcoholic solvents, in particular $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcohols, such as methanol, ethanol and isopropanol, or mixtures of these solvents with water.

[0051] Suitable polymerization initiators are compounds which either decompose thermally or photochemically (photoinitiators) to form free radicals.

[0052] Of the thermally activatable polymerization initiators, preference is given to initiators with a decomposition temperature in the range from 20 to 180° C., in particular from 50 to 90° C. Examples of suitable thermal initiators are inorganic peroxy compounds, such as peroxodisulfates (ammonium and preferably sodium peroxodisulfate), peroxosulfates, percarbonates and hydrogen peroxide; organic peroxy compounds, such as diacetyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, diisopropyl peroxide, diocetyl peroxide, didecanoyl peroxide, dilauroyl peroxide, dibenzoyl peroxide, bis(2-*tert*-butyl)peroxide, succinyl peroxide, *tert*-butyl peracetate, *tert*-butyl permaleate, *tert*-butyl perisobutyrate, *tert*-butyl perpivalate, *tert*-butyl peracetate, *tert*-butyl percaproate, *tert*-butyl perbenzoate, *tert*-butyl peroxide, *tert*-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, *tert*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate and diisopropyl peroxydicarbonate; azo compounds, such as 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile) and 2,2'-azobis(2-amidopropane)dihydrochloride.

[0053] These initiators can be used in combination with reducing compounds as starter/regulator systems. Examples of such reducing compounds which may be mentioned are phosphorus-containing compounds, such as phosphorus acid, hypophosphites and phosphinates, sulfur-containing compounds, such as sodium hydrogen sulfite, sodium sulfite and sodium formaldehyde sulfoxylate, and hydrazine.

[0054] Examples of suitable photoinitiators are benzophenone, acetophenone, benzoin ether, benzyl dialkyl ketones and derivatives thereof.

[0055] Preferably, thermal initiators are used, preference being given to inorganic peroxy compounds, in particular sodium peroxodisulfate (sodium persulfate). It is particularly advantageous to use the peroxy compounds in combination with sulfur-containing reducing agents, in particular sodium hydrogensulfite, as redox initiator system. If this

US 2005/0245427 A1

Nov. 3, 2005

3

starter/regulator system is used, copolymers are obtained which contain $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ and/or $-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ as end groups and are characterized by particular cleaning power and deposit-inhibiting action.

[0056] Alternatively, it is also possible to use phosphorus-containing starter/regulator systems, e.g. hypophosphites/phosphinates.

[0057] The amounts of photoinitiator and/or starter/regulator system are to be matched to the substances used in each case. If, for example, the preferred system of peroxodisulfate/hydrgensulfite is used, then usually 2 to 6% by weight, preferably 3 to 5% by weight, of peroxodisulfate and usually 5 to 30% by weight, preferably 5 to 10% by weight, of hydrgensulfite, are used, in each case based on the monomers (a), (b) and (c).

[0058] If desired, it is also possible to use polymerization regulators. Suitable compounds are those known to the person skilled in the art, e.g. sulfur compounds, such as mercaptoethanol, 2-ethylhexyl thioglycolate, thioglycolic acid and dodecyl mercaptan. If polymerization regulators are used, their use amount is usually 0.1 to 15% by weight, preferably 0.1 to 5% by weight and particularly preferably 0.1 to 2.5% by weight, based on the monomers (a), (b) and (c).

[0059] The polymerization temperature is usually 30 to 200°C., preferably 50 to 150°C. and particularly preferably 80 to 120°C.

[0060] The polymerization can be carried out under atmospheric pressure, although it is preferably carried out in a closed system under the autogenous pressure which develops.

[0061] During the preparation of the copolymers to be used according to the invention, the monomers (a), (b) and (c) can be used as they are, although it is also possible to use reaction mixtures which are produced during the preparation of the monomers (c). Thus, for example, instead of methoxypolyethylene glycol methacrylate, the monomer mixture which forms during the esterification of polyethylene glycol monomethyl ether with an excess of methacrylic acid can be used. Advantageously, the esterification can also be carried out *in situ* in the polymerization mixture by combining (1) acrylic acid, (2) a mixture of methacrylic acid and polyethylene glycol monomethyl ether and (3) free radical starters in parallel. Where appropriate, a catalyst necessary for the esterification, such as methanesulfonic acid or *p*-toluenesulfonic acid can additionally be used here.

[0062] The copolymers to be used according to the invention can also be prepared by polymer-analogous reaction, e.g. by reaction of an acrylic acid/methacrylic acid copolymer with polyalkylene glycol monoalkyl ether. Preference is, however, given to free radical copolymerization of the monomers.

[0063] If desired for the application, the aqueous solutions produced during the preparation of the carboxylic acid group-containing copolymers to be used according to the invention can be neutralized or partially neutralized by adding base, in particular sodium hydroxide solution, i.e. be adjusted to a pH in the range from 4-8, preferably 4.5-7.5.

[0064] The copolymers used according to the invention are highly suitable as additive for detergents and cleaners.

[0065] They can particularly advantageously be used in machine dishwashing detergents. They are characterized primarily by their deposit-inhibiting action both toward inorganic and also organic deposits. In particular, deposits which are caused by the other constituents of the cleaning formulation, such as deposits of calcium and magnesium phosphate, calcium and magnesium silicate and calcium and magnesium phosphonate, and deposits which originate from the soil constituents of the wash liquor, such as fat, protein and starch deposits should be mentioned. The copolymers used according to the invention thereby also increase the cleaning power of the dishwashing detergent. In addition, even in low concentrations, they favor run-off of the water from the ware, meaning that the amount of rinse-aid surfactants in the dishwashing detergent can be reduced. If the sulfonic acid group-containing copolymers are used, particularly clear glassware and gleaming metal cutlery items are obtained, particularly when the dishwasher is operated without regenerating salt to soften the water. The sulfonic acid group-containing copolymers can therefore be used not only in 2 in 1 detergents, but also in 3 in 1 detergents.

[0066] The copolymers used according to the invention can be used directly in the form of the aqueous solutions produced during the preparation, and also in dried form obtained, for example, by spray drying, fluidized spray drying, drum drying or freeze drying. The detergents and cleaners according to the invention can correspondingly be prepared in solid or in liquid form, e.g. as powders, granulates, extrudates, tablets, liquids or gels.

EXAMPLES

[0067] A) Preparation of Copolymers Containing Alkylene Oxide Units

Example 1

[0068] In a reactor fitted with nitrogen inlet, reflux condenser and metering device, a mixture of 619 g of distilled water and 2.2 g of phosphorus acid was heated to an internal temperature of 100°C. with the introduction of nitrogen and stirring. Then, in parallel, (1) a mixture of 123.3 g of acrylic acid and 368.5 g of distilled water, (2) a mixture of 18.4 g of sodium peroxodisulfate and 164.6 g of distilled water, (3) a mixture of 72.0 g of water, 49.1 g of methacrylic acid and 166.9 g of methoxypolyethylene glycol methacrylate ($M_w = 1100$) and (4) 46 g of a 40% strength by weight aqueous sodium hydrgensulfite solution were added continuously over 5 h. Following after-stirring for two hours at 100°C., the reaction mixture was cooled to room temperature and adjusted to a pH of 7.2 by adding 190 g of 50% strength by weight sodium hydroxide solution.

[0069] A slightly yellowish, clear solution of a copolymer with a solids content of 25.7% by weight and a K value of 27.2 (1% strength by weight aqueous solution, 25°C.) was obtained.

Example 2

[0070] In the reactor from example 1, a mixture of 221.6 g of distilled water and 1.1 g of phosphorus acid was heated to an internal temperature of 100°C. with the introduction of nitrogen and stirring. Then, in parallel, (1) a mixture of 38.6 g of acrylic acid and 231.0 g of distilled water, (2) a mixture of 29.6 g of toluene, 27.7 g of methacrylic acid and

US 2005/0245427 A1

Nov. 3, 2005

4

116.6 g of methoxypolyethylene glycol methacrylate ($M_w = 1100$) and (3) 68.6 g of a 40% strength by weight aqueous sodium hydrogensulfite solution were added continuously over 5 h. In parallel to this, a mixture of 9.1 g of sodium peroxodisulfate and 82.3 g of distilled water was added over 5.25 h. In parallel to these feeds, a mixture of water and toluene was continuously distilled off, and the water was returned to the reaction (azeotropic removal of the toluene).

[0071] Following after-stirring for one hour at 100°C, the reaction mixture was cooled to room temperature and adjusted to a pH of 7.2 by adding 85 g of 50% strength by weight sodium hydroxide solution.

[0072] A clear polymer solution with a solids content of 28.8% by weight and a K value of 28.9 (1% strength by weight aqueous solution, 25°C) was obtained.

[0073] B) Use of Copolymers Containing Alkylene Oxide Units in Dishwashing Detergents

[0074] To test their deposit-inhibiting action, the copolymers obtained were used together with a dishwashing detergent formulation having the following composition:

[0075] 50% by weight sodium tripolyphosphate ($Na_3P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$)

[0076] 27% by weight sodium carbonate

[0077] 3% by weight sodium disilicate ($x Na_2O \cdot y SiO_2$; $x/y=2.65$; 80% strength)

[0078] 6% by weight sodium percarbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1.5 H_2O_2$)

[0079] 2% by weight tetraacetylenediamine (TAED)

[0080] 2% by weight low-foam nonionic surfactants based on fatty alcohol alkoxylates

[0081] 3% by weight sodium chloride

[0082] 5% by weight sodium sulfate

[0083] 2% by weight polyacrylic acid sodium salt ($M_w = 8,000$)

[0084] The test was carried out under the following washing conditions without the addition of ballast soiling, with neither rinse aid nor regenerating salt being used:

Washing conditions:	
Dishwasher:	Miele G 686 SC
Wash programs:	2 wash programs at 55°C, normal (without prewash)
Ware:	Knives (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) and barrel-shaped glass beakers (Malader, Ruh Kristall)
Dishwashing detergent:	21 g
Copolymer:	4.2 g
Clear-rinse temperature:	65°C
Water hardness:	25° German hardness

[0085] The ware was evaluated 18 h after washing by visual assessment in a black-painted light box with halogen spotlight and pinhole diaphragm using a grading scale from 10 (very good) to 1 (very poor). The highest grade 10 corresponds here to surfaces free from deposits and drops.

from grades <5, deposits and drops are visible in normal room lighting, and are therefore regarded as troublesome.

[0086] The test results obtained are listed in the table below.

TABLE

Copolymer from Ex.	Evaluation (grade)	
	Knives	Glasses
1	8.0	7.7
2	6.2	7.5
—	4.0	4.0

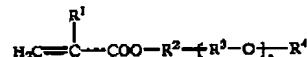
1. A detergent or a cleaner which comprises one or more copolymers comprising alkylene oxide units which comprise

(a) 50 to 93 mol % of acrylic acid and/or a water-soluble salt of acrylic acid,

(b) 5 to 30 mol % of methacrylic acid and/or a water-soluble salt of methacrylic acid

and

(c) 2 to 20 mol % of at least one nonionic monomer of formula I



wherein:

R¹ is hydrogen or methyl;

R² is a chemical bond or unbranched or branched C₁-C₆-alkylene;

R³ are identical or different unbranched or branched C₂-C₄-alkylene radicals;

R⁴ is unbranched or branched C₁-C₆-alkyl;

n is 3 to 50,

in random or block copolymerized form.

2. The detergent or cleaner as claimed in claim 1, wherein said one or more copolymers comprise 65 to 85 mol % of component (a), 10 to 25 mol % of component (b) and 5 to 15 mol % of component (c) in copolymerized form.

3. The detergent or cleaner as claimed in claim 1, wherein said one or more copolymers comprise 65 to 75 mol % of component (a), 15 to 25 mol % of component (b) and 5 to 10 mol % of component (c) in copolymerized form.

4. The detergent or cleaner as claimed in claim 1, wherein said one or more copolymers comprise, as component (c), a nonionic monomer of the formula I wherein R¹ is methyl, R² is a chemical bond, R³ is C₂-C₄-alkylene, R⁴ is C₁-C₂-alkyl and n is 5 to 40, in copolymerized form.

5. The detergent or cleaner as claimed in claim 1, wherein said one or more copolymers comprise, as component (c), a

US 2005/0245427 A1

Nov. 3, 2005

5

monomeric monomer of the formula I wherein R¹ is methyl, R² is a chemical bond, R³ is ethylene, R⁴ is methyl and n is 10 to 30, in copolymerized form.

6. The detergent or cleaner as claimed in claim 1, wherein said one or more copolymers comprise $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ and/or $-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ as end-groups.

7. (canceled)

8. The detergent or cleaner as claimed in claim 1 which comprises said one or more copolymers as deposit-inhibiting additive.

9. The detergent or cleaner as claimed in claim 8, wherein said detergent is a machine dishwashing detergent.

* * * *

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.